PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

58-146024

(43)Date of publication of application: 31.08.1983

(51)Int.CI.

G11B 5/70

(21)Application number: 57-016302

(71)Applicant: TOYO INK MFG CO LTD

TDK CORP

(22)Date of filing:

05.02.1982

(72)Inventor: KONNO RYOZO

SUGAI MAKIO KUBOTA YUICHI

NISHIMATSU MASAHARU

ISOBE YUKIHIRO TANAKA KAZUYUKI SHINOURA OSAMU

(54) MAGNETIC RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance the surface smoothness, etc., by forming an underlayer made of a specified radiation-curing resin on a substrate.

CONSTITUTION: A substrate is coated with a radiation-curing coating material contg. at least 2 kinds of compounds selected from 0W90wt% radiation-curing compound (A) having ≥2 unsatd. double bonds and ≥ 5,000mol.wt. 0W80wt% radiation-curing compound (B) having ≥1 unsatdd. double bond and 400W< 5,000mol.wt., and 0W50wt% radiation-curing compound (C) having ≥1 unsatd. double bond and <400mol.wt., and by irradiating the coated substrate, three- dimensional cross-linking is caused. The resulting film is then coated with a magnetic coating material.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

① 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭58—146024

MInt. Cl.3 G 11 B 5/70 識別記号 102

庁内整理番号 6835-5D

砂公開 昭和58年(1983)8月31日 発明の数 1 審査請求 未請求

(全 20 頁)

❷磁気記録媒体

②特 願 昭57-16302

砂出 昭57(1982)2月5日

の発 明 者 掛野良三

> 東京都中央区京橋二丁目3番13 号東洋インキ製造株式会社内

@発 明 者 菅井牧雄

> 東京都中央区京橋二丁目3番13 号東洋インキ製造株式会社内

切発 明 者 久保田悠一

東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号東京電気化学工業株式会社 内

の発明 者 西松正治

> 東京都中央区日本橋一丁目13番 1 号東京電気化学工業株式会社

内

明 者 磯部幸広 の発

> 東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社 内

の出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋二丁目3番13

最終頁に続く

- 1. 発明の名称 磁気記録媒体
- 2. 特許請求の範囲
 - 1. 支持体に非磁性下盖が層を施した後、磁性 層を形成してなる磁気記録媒体において、鉄 下盤り度が、
 - W) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重筋 合を2個以上有する分子量5000以上、 好ましくは8000以上の化合物、
 - (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結 合を1個以上有する分子量400以上で、 かつ5000未満、好ましくは600~3000
 - D) 放射器により硬化性をもつ不飽和二重給 合を1個以上有する分子量400未満の化

上記(4)、四、口から遊ばれる少なくとも2種 以上を含有する放射級硬化性歯科を用い、放 射動照射により形成されてなることを構想と

する磁気記録媒体。

- 2. 放射線硬化性塗料が(A)、(B)、「C)から返ばれ る少なくとも2種以上を含有し、かつ(4)が0 ~ 9 0 重量 # 、 (B)が 0 ~ 8 0 重量 # 、 (C)が 0 ~50重量がの配合比率である特許請求の剣 密集1項配載の磁気配録旋体。
- 3. 放射態硬化性監料が(A) および(B)を含有し、 (A)が20~95重量を、(B)が5~80重量を の配合比率である特許請求の範囲集1項記載 の磁気記録條体。
- 4. 放射線が進子線である特許請求の範囲期1 現ないし第3項いずれか記載の磁気記録終体。
- 5. 放射動硬化性熱料がさらに1~10割量を の光重合増彫剤を含有し、紫外線照射により 下塗り層が形成されてなる特許請求の範囲棋 1 項ないし制 3 項いずれか記載の磁気記録群
- 3. 発明の評細な説明

本発明は耐摩絶性および表面平滑性に使れ、 かつ良好な電気的性質を有する磁気記録数体の

15開始58-146024(2)

工業的な製造方法に倒するものである。

パインダーとしては種々のものが用いられるが、耐摩耗性、耐熱性、耐熱性、耐溶剤性等の物性のため、硬化型のパインダー何えば熱硬化型倒脂がより好ましいとされている。

との磁気記録テーブ等の磁気記録媒体にとっ

一方、装着力を高めるととに対して効果の高 い方法として、ポリエステルフィルム上に樹脂 搭放を並布し、さらにその上に磁性益膜を設け るいわゆる下面り処理(アンダーコート処理) が考えられている。しかし、このな合には、政 ・性角の量布時に、既にフィルム上に形成されて いるアンダーコート層が、磁性放料が用いられ ている有板裕削により影渦を受け、それが強力 ムラとなって繁膜表面に刻われるため、感覚が 低下してしまうような不異合があった。また、 とれをなくすため、アンダーコート何能として 熱硬化型樹脂を用いると、硬化の鉄の熱処理に よってアンダーコート樹脂、あるいは硬化剤の 未反応物が熱軟化を起し、卷取り(重ね合さる) のとき、アンダーコート層がペースフィルムに くっついてしまうため実用化はなかなか難しか った。しかも、熱硬化の物合には、ラッカーの ポットライフの簡単や、熱観化に時間がかかる ため、強缺的に上層に磁性脂を形成することが できないという欠点があった。

ては、基材であるポリエステルフィルム等とそ の上に盤布される磁性塗膜との接着は非常に重 夢な特性の1つである。との接着力が繋いを合 には、磁気配象テーブに何らかの力がかかった 時、何えばテーブに瞬間的に強い応力が作用す ると、在性動脉がはがれることも起り得る。そ の結果、はがれた部分は記録ができなくなった り、またさらに記録されている情報が欠落して しまうことにもなる。このホリエスナルフィル ム等との接着力を裏めるため、作来からポリエ ステルフィルム等の化学処理、抵面化、また一 般的にはコロナ放覧等様々の処理が考案されて きた。しかしながら、磁気配像テーブに使用さ れるポリエステルフィルム等は結晶性高分子で . あり、かつ毎性が小さいのでポリエステルフィ ルム等への接着は駐しいが現状である。さらに 並布される磁性散料は散料中の類料微度が高く、 ポリエステルフィルム等の表面をよく為らすこ どができないことが、より装着力を低下させる 腹切となっている。

との株な欠点をなくすため、本発明者らは各 アンダーコート胎を飲けるにあたり、アンダー コート樹脂に放射級硬化性樹脂を用い、アンタ ーコート層を塗布後、必要に応じて適当な乾燥 処理を施した後、放射観風射を行い、放射熱に よる三次元祭器を生ぜしめた梦、その上に祖性 脂を塗布するととにより、非常に好達な結果を 得るととができたものである。との方法によれ は、アンダーコート層は、磁性層が設けられる 時点においては既に架橋がなされているので、 有椒粉剤による彫刻を受けるとともなく、さら には、そのまま直ちに磁性歯科を歯布できるの て、工程の選択化、簡単化がはかれることにな る。又放射部照射後、巻取られても、既にアン メーコート層は硬化が進んでいるので、粘剤を 起すととなく保存できる利点がある。とのかに アンダーコート街順として、放射制硬化性街脂を 使用すれば、従来アンダーコート処理が抱えて いた不都合は全てなくすととができる。

本発明で用いる放射線硬化性樹脂とは、放射線

福献58-146024(3)

展射によりラジカルを発生し、架橋、あるいは 重合するととにより硬化するような、分子銀中 に不飽和2重結合を1個以上含む機能をいう。 アンダーコート用に用いられる放射級硬化性樹脂 は、ボリエステルフィルムに対して接着性の良いことが条件であるが、これは熱可塑性樹脂を 放射級硬化性樹脂することにより調製できる。

本発明者らは、磁気記録媒体のプライマー処理の上記問題の解決を計るべく鋭意研究の結果、放射製硬化性物脈によるプライマー処理を計ることにより、短時脈に振めて良好な耐溶剤性、接無性を有するプライマーを形成し、表面平滑性、電気特性の使れた磁気記録媒体が得られることを集出し、本発明を完成した。

即ち、この発明は支持体に非磁性下蓋り層を 施した後、磁性層を形成してなる磁気配象操体 において、腋下蓋り層が、

(A) 放射網により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物、

以下本発明の方法を評総に述べると、先才本発明を実施する数に用いる放射態硬化性数料を 構成する化合物は分子の末端ないしは倒鎖に (メタ)アクリロイル基等の放射級により硬化 性をもつ不認和二重結合を1 卸以上を有する化 合物であり、流常は分子量、智能系数の異なる ものを2 種上配合して用いられる。その選切な 件を以下に示す。

1 分子中に水像を1個以上有する化合物1 分子に1分子以上のポリインシを化合物のインシをでは、カートされたでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートでは、カートを以びさせ、カートを以びさせ、カートを以びさせて、カートを以びさせて、カートを以びさせて、カートを以びさせて、カートを以びさせて、カートを以びさせて、カートを以びさせて、カートを以びさせて、カートを以びさせて、カートを以びさせて、カートをは、カート (四) 放射額により硬化性をもつ不飽和二重綜合を1個以上有する分子量400以上で、かつ500不満、好ましくは600~3000の化合物、

C) 放射版により硬化性をもつ不飽和二重転合 を1個以上有する分子量400未満の化合物、 上記A)、P)、C)から差はれる少なくとも2歳以 上を含有する放射線硬化性動料を用い、放射線 限射により形成されてなる磁気配像数体である。 さらに、放射数硬化性散料が例、四、口から迷 はれる少なくとも2額以上を含有し、かつ(A)が 0~90重量が、例が0~80重量が、(C)が0 ~50重量をの配合比率である扱気配像媒体で ある。また、放射無要化性散料がWabluの形を 台市 L 、 (A)が20~95重量が、 (B)が5~80 重量多の配合比率である。放射和熱射を電子部 を用いて行なり必気記録媒体である。さらに、 放射觀觀化性無料がさらに1~10重量系の光 重合地感動を含有し、紫外熱脈射により下並り 層が形成されてなる磁気配象媒体である。

ル系二重配合を 2 個有する機能、プレポリマー、オリゴマーもしくはテロマーを挙げると とができる。

ととで使用される水路塞を1個以上含有す る化合物としては、アデカポリエーテルドー 7 0 0 、 アデカポリエーテルP- 1 0 0 0 、 アデカボリエーテルG-i500(以上旭缸 化社制)、ポリメグ1000、ポリメグ650 (以上クォーカー・コーツ社製)等の多官能 性ポリエーテル類(ニトロセルローズ、フセ ナルセルローズ、エチルセルローズの旅な被 紅紫勢等体; ピニライトVAGH(米国ユニ オンカーパイド社製)の株な水散基を有する 一部ケン化された塩化ビニルー酢像ビニル共 重合体;ホリビニルアルコール;ホリビニル ホルマール;ホリビニルブチラール;ホリカ プロ.ラクトンPCP-0200、ポリカブロ ラクトンPCP-0240、ホリカブロラト ンPCP-0300(以上チッソ社教)祭の 多質能性ポリエステル熱(フタル酸、イソフ

特開昭58-146024(4)

また、ことで使用されるボリイソシアネート化合物としては、2、4ートルエンジイソシアネート、2、6ートダエンジイソシアネート、mーフェニレンジイソシアネート、カーフェニレンジイソシアネート、カーフェニレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジ

子被決した。 かりがあるとはグリンでは、 がはというがあるとはがかり、 かりがある。 がは、 がは、 がいたが、 がいが、 がいが、 がいが、 がいたが、 がいが、

とで分子中にエポキシ表を1個以上含む化合物としては、グリンジルアクリレート、グリンジルメタクリレートの如きエポキン基を含むアクリルエステルあるいはメタクリルエステルのホモボリマーあるいに他の重合性モノマーとの共富合体:エピコート 8 2 8 、エピコート 1 0 0 7 、エピコート 1 0 0 9 (以上シェル化学社製)

インシアネート、インホロンジインシアネートヤデスモジュール L 、デスモジュール I L (質ドイン - ペイエル社製) 等がある。

インシャートでは、 アキー・エック・アール では、 アキー・アール では、 アー・アール では、 アー・アー・アール では、 アー・アール では、 アー・アー・アール では、 アー・アール では、 アー・アー・アール では、 アー・アール では、 アー・アール

5 分子中にエポキシ書を1個以上含む化合物 1分子と、エポキシ書と反応する基および電

等その依覆々のタイプのエポキシ物脂等かある。 る。

エホキシをと反応する彩をよび放射を使化 性不認和二重都合を有する単血体としいか を含有するアクリル散学のカルボキンとの を含有するアクリル系単量体、メテルアクリレート、メテルアシリンート、メテルアミノメタクリ レート等のは1級もしくは第2級ではかまっ マル酸やクロトン酸、ウンデシレン酸等な 最後に使用できる。

■ 分子中にカルボキシル基を1個以上含む化合物1分子とカルボキシル基と反応する新却上び放射都硬化性不飽和二重結合を有する単量体1分子以上との反応物、例えばメタクリル酸を再散量合させて得たカルボキシル基を含有する熱可塑性物質にグリンジルメタクリレートを反応させ、解■項と同様にカルボキシル基とエボキシ裏の削減反応により分子中

刊期起58-146024(5)

にアクリル系二重報合を 入させた樹脂、プレボリマー、オリゴマーを挙げることができる。

分子中にカルボキシル書を1例以上含む化 合物としては、分子銀中または分子末端にカ ルボキシル書を含むボリエステル類;アクリ ル版、メタクリル版、無水マレイン酸、フマ ル版等のラジカル宣合性を持ち、かつカルボ キシル表を有する年登体のホモボリマーある いは他の賞合性モノマーとの共宜合体等であ る。

カルボキシル塞と反応する影かよび放射線 硬化性不飲和二重結合を有する単貴体として はグリンジルアクリレート、グリンジルメタ クリレート等がある。

N 分子領中に放射機型化性不飽和二重組合を 含本するポリエステル化合物、仰えば第1項 に配数の多塩基酸と多価アルコールのエステ ル朝合から成る飽和ポリエステル樹脂で多塩 を限の一部をマレイン酸とした放射機硬化性 不飽和二重配合を含有する不飽和ポリエステル 気脂、プレポリマー、オリコマーを挙げる ことができる。

競和ポリエステル樹脂の多塩基酸および多価アルコール成分は単1項に記載した各化合物を挙げることができ、放射敵砂化性不飽和二重結合としてはマレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。

放射影響化性不飽和ホリエステル樹脂の数法は多塩素取成分1種以上と多価アルコール版分1種以上にマレイン取、フマル配等を加まるのでは、すなわち触媒存在下180~200 で電素雰囲気下脱水あるいは脱アルコール反応の後、240~280でまで昇温し、0.5~1mmHgの液圧下報合反応によりポリエステル機構を得ることができる。マレイン取やわれて動物を得ることができる。マレイン取やわれていますの含有量は、製造時の発売、放射ましくは10~30モルチである。

V 放射線硬化性不飽和二重鉛合を有する低分

子彙の化合物も目的に応じ使用が可能であり、 そのような低分子量の化合物としては、ステ レン、エテルアクリレート、エテレングリコ ールジアクリレート、エチレングリコールジ メタクリレート、シエテレングリコールジア クリレート、ジエチレングリコールジメメク リレート、 1 、 6 ーヘキサングリコールジア クリレート、1、6ーペキサングリコールジ メタクリレート、トリメチロールプロバント リアクリレート、トリメチロールプロペント リメタクリレート等が挙げられる(なお、第 ▼ 項の化合物は主として(C)の化合物である)。 本発明に於ける放射級硬化性差料としては無 1 強から事 ▼ 現に記載した化合物を使用して得 られるが、アクリル系二重統合を含む分子量 400以上の化合物を単独に用いる場合には、 分子量が大きくなるにつれ言能妄密度から電子 親部化性が低下する傾向となり、従って高級量 が必要となり、硬化性が低下すると耐熱性も劣

る傾向にある。また、袋魚性については硬化性

が高くなると低下するも合がある。

一方、400未前の分子量の包子影変化性例 脂の場合には、電子製象化性が良好で耐溶剤性 耐熱性等が良好となるが、参着性に問題がある。 とのようにアクリル系二重結合を含む分子量 400以上あるいは400未前の化合物を単独 で使用する場合、磁気配数数体に要求される多 核に彼る特性をパランス良く満足し待るアンダーコート用塗料を待ることが能しい。

これに対し、本発明では分子量の異なる化合物の2種以上を配合して成り、良好な密着性をよび硬化性が得られるものである。

本務明では必要に応じ、非反応性裕剤が使用される裕剤としては特に制限はないが、パイングーの裕解性および相称性等を考慮して超立剤状される。例えばアセトン、メテルエルケトン、メテルイソプテルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ギ酸エテル、酢酸エテル、酢酸ブテル等のエステル類、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール

排酬站58-146024(6)

類、トルエン、キシレン、エテルペンゼン の 芳各族炭化水素類、イソプロピルエーテル、エ チルエーテル、ジオキサン等のエーテル熱、テ トラヒドロフラン、フルフラール等のフラン脈-等を単一海削またはこれらの混合裕削として用 いられる。

本発明に係わる磁性胎としては、熱可塑性物脂、熱硬化性物脂をベヒクルとするものは分類、プライマー脂に用いられているような放射が硬化性物脂を使用し、放射が限制により形成するものであってもよく、プライマーシよび磁性層への放射線照射を一折に行なうととも出来る。

本発明に係わるブライマー居および磁性動料が生布される基体としては、現在磁気配無数体 用差材として広く活用されているボリエテシテンフォレート系フィルム、更に耐熱性を扱っ される用途としてはポリイミドフィルム、オリフミドフィルム等が信用される。 特にポリエス サル系フィルムにおいては薄色ペースでは1軸 数件、2軸針件処理をほどとして利用するケース

以下、実施例かよび比較例により本発明を具体的に説明する。なか、何中「部」、「ま」とあるのは實量部、重量を示す。

実施例に先立ち、確能合成的を示す。

福脂合成例(4)

塩化ビュル/酢酸ビニル/ビニルアルコールが93/2/5 重量がの約成で分子量 18000の共重合体 100 部をトルエン 238 部シクロヘキャノン95 部を加熱治療 袋、80 でに昇張し、下記TレIアダクトを15 部加え、さらにオクチル酸スズ 0.002 能、ハイドロキノン

も多い。また紙にコーティングをほどと丁用途 も有る。

本彩明に係わる放射象を化量料の発傷、硬化に使用する放射象としては、電子製加速器を総 体化とした電子製、C 80を整体としたすー酸、 S 200を数据としたすー酸、 X 200を数据としたすー酸、 C 200を数据としたすー酸。 と 300を数据としたすー酸。 と 300を数据としたすー酸。 と 400のであるいなない。 子 300のであるいなない。 子 300のであるいなない。 子 300のであるいなない。 子 300のであるいなない。 子 300のである。

磁性量級を硬化する数に使用する電子製等性としては、砂過力の面から加速電圧 100~750 KV、好ましくは150~30 KVの電子細加速器を用い、吸収酵量を0.5~20メガラッドになる似に原射するのが好都合である。

本発明の放射部硬化性量料は光度合物形列を加えるととにより無外部硬化を行なうとともできる。既先度合物形剤としては従来公知のものでよく、例えばベンゾインメチルエーチル、ペ

0.002 部加え、82 C で N₂ガス気流中イソシアネート(NCO)反応率が90 が以上となるまで反応せしめる。反応於了砂冷却しメテルエテルケトン238 部を加え着歌する。待られた協助組成物を(a)とする。なか、この協助の分子数は19200である。

TDIフダクトの合放

トリレンジイソシアホート(TLI)348 都をN₂気流中14の4つロフラスコ内80でに 加熱後、2ーヒドロキシエチルメタクリレート (2 HEMA)260部、オクチル酸スズ0.07 部、ハイドロキノン0.05部を反応缶内の画度 が80~85でとなる様に冷却コントロールし ながら漢下し、液下終了後80でで3時間特件 し反応を発酵させる。反応終了後半り出し、冷 却後、白色ペースト状のTVIの2 HEMA ア メクトを待た。

特別858-146024(フ)

街脂合成例(0)

飽和ポリエステル妆館(ダイナミートノーペル社製レー411)100部をトルエン116部、メテルエテルケント116部に加熱語解し、80で昇温級、砂筋合成例(4)に単じて合成したイソホロンジイソシアオートーアダクト284部を加えオクテル酸スズ0.006部、ハイドロキノン0.006部をさらに加え、N₂ガス気提中80ででNCO反応率90が以上となるまで反応せしめる。

特られた世版組成物を口とする。この物能の 分子量は2060である。

树脂合成例(c)

テレフタル酸ジメテル 2 9 1.2 部、イソフタル酸ジメテル 2 9 1.2 部、マレイン酸ジメテル 6 4.8 部、エテレングリコール 2 5 1.2 部、1、 4 ープタンジオール 3 6 4.8 部、1、 3 ープタンジオール 8 1.2 部かよびナトラーローブテルテタネート 4.0 部を反応伝に仕込み Nzガス

トルエンスルホン酸 2.5 部を反応缶に仕込み N₂ ガス気流下に 1.5 0 c で 1 時間ないで 1.8 0 c で 5 時間エステル化反応の後、 1.0 0 c に合却しハイドロキノン 0.8 部 アクリル酸 2.8 都を加え 1.5 時間エステル化反応を行い、分子量 2000のオリゴエステルアクリレートを得た。

南腊合版物(1)

アテカポリエーテルドー1000(旭電化社 数ポリエーテル)250部、2-ヒドロキシエ テルメタクリレート65部、ハイドロキノン 0.013部、オクテル駅スズ0017部を反応 伝に入れ、80でに加熱裕解板、TDI870 部を反応伝内の弾度が80~90でとなるよう に冷却しながら微下し、 機下終了を80でで NCO反応率955以上となるまで反応せしめる。 得られた都脂和成似を()とする。 この破胎 の分子分は1610である。 気能中180でで脱メタノール反応の後、 240~260でまで昇動し0.5~1mmHgの 旅圧下駅合反応により分子量8000の転状不 窓和ポリエステル构版を得た。

构版合成例(4)

NIAXボリオールPCP-0200(チッソ 社製ボリカブロラクトン)260部、2ーヒドロキシエテルメタクリレート122.2部、ハイドロキノン0024部、オクテル取スズU033 部を反応伝に入れ、80でに加熱裕解後、TDI 163.6部を反応伝内の態度が80~90でとなる様に冷却しながら隔下し、両下約丁後80ででNCO反応率955以上となるまで反応せしめる。そられた倒脂組成物を(e)とする。

との樹脂の分子重は1140である。

新胎合成例(0)

無水フタル数 1 4 8 部、 1.3 ブタンジオール 6 5 部、エチレングリコール 3 0 部およびパラ

笑旅伤 1

前配掛能起放物(4)

40部

前配树脂组成物(b)

ライマー海を設けた。

4 83

上記部成物の協合物を良くか合格解させ、放射療研化性アンダーコート用塗料を調製した。 この参料を、ポリエステルフィルム上に乾燥を行ったかにLSI登製、エレクトロカーテン型電子級加速製造を用いて、加速電圧160KV電係単流10mA、照射細盤3Mラッドの条件でN2

善剤(トルエン/メテルエテルケトン=1/1) 56部

次いで、下配の磁性動料をとの上に動布し、 乾燥を表面平衡化処理を施し、1/2 インテ巾に 敷炉し、ビデオテープ(飲料 +1)を特た。 磁性動料の製法

エトロセルロース(泊化駅(株)数 H 1/2 /) 8部 VAGH(ユニオンカーパイト社銀) 10部 ウレタンエラストマー(グッドテッチ社、エステル 5703)

9 部

押期858-146024(B)

メチルイソプテルケトン 150部 シクロペキサノン 50部

より待られた匈脂榕散に

仏性放料を胸裂した。

突施例 2

的 記 改 加 組 成 物 (C) 7 部 N K エステルーA - 4 G (新中村化学数) 3 部 裕 剤 (トルエン/メテルエテルケトン-1/1) 9 0 部

上記起反動の適合物を且く独合格解させ、放射制硬化性アンダーコート用放料を胸数した。 この放料をポリエステルフィルム上に乾燥展降 0.2 mになるように放布し、乾燥を行った後に、 紙射制量 5 Mラッドの染行でNg BI 気下で、 包子 療放射を行い発揮硬化したプライマー層を設け た。次いで実施例 I と同級の方法で磁性形を設 けビデオテーブ(試料 ◆ 2)を作製した。

実施例 3

前記 市 版 新 成 物 (e)
 1、6 ヘキサングリコールジアクリレート
 1 新 (トルエン/メチルエテルケトン=1/1)
 9 0 部

実施例 4

的配法施起政物(a) 4.7 形 的配包胎组成物(f) 3.形

ペン ソフェノン 0.3 部 トリエタノール アミン 0.1 部 料剤 (トハエン/メチハエテルケトン=1/1) 50 部

上記 起放物を混合 静角させ 条外粉硬化性 アンターコート 用数料を 医製した。 この 数料を ポリエステルフィルム上に 乾燥 原原 0.5 世になるように 独布し、乾燥を行った 後、 高圧 水銀ランプ (出力 8 0 マ / 有効管長 1 cm)の下で 低分 10m のラインスピードで 条外線を 祭 犯し、 整展を 後 化させた。

次いで実施物 1 の配告重料をこの上に無布し、 転換を表面平衡化処理を施し、 1/2インテ巾に 影響し、ビデオテーブ(取料 + 4)を待た。

突旗的 5

前記由版都 記 物 (d)
 NKエステル A 4 G (多中村化学数)
 ペンソインエテルエーテル
 格 剤 (トルエン/メテルエテルケトン=1/1)
 8 0 部
 上 配 組 成 物 を 逐 合 彩 解 さ せ 、 紫 外 都 豪 化 性 数

料を調表した。この無料をポリエステルフィルム上に転換返降 0.2 μ K なるように重布した他は、実施例 4 と同様の方法でヒテオテーブ(飲料 + 5)を作数した。

比较例 1

塩化ビニル・酢酸ビエル共賞合体

(ユニオンカーパイド社製.VAGH)10部お 剤(トルエン/メテルエチルケトン=1/1)90部

上記却成物を混合格解した無料をポリエステルフィルムに乾燥厚 0.5 mになるように動布し、乾燥し、アンダーコート層を形成したほかは実施何1と同様の方法で磁性層を設けビデオテーブ(試料A)を作製した。

比較例 2

ポリエステルフィルムに、プライマー角を数 行ずに実施例 1 の磁性無料を集布し、乾燥袋を 面平滑化処理を施し、 1/2インテ巾に切削し、 ビデオテーブ(試料 B) を待た。

初期昭58-146024(9)

比較例3

前記智能組成物(4)

50部

割剤(トルエン/メテルエテルケトン=1/1) 50部 上記組成物を混合部無し、放射期配化性量料 を即収し、実施物1と同様の方法でビデオテー ブ(試料C)を作製した。

比較的 4

上記制成物を試合裕解し、紫外線硬化性数料を調制し、紫原資本と同様の方法でビデオテープ(供料D)を作数した。

吳施例 6

実施例3と同様化、ポリエステルフィルム上 にプライマー層を設けた。次いで、下配の放射 表現化性磁性登科をとの上に置布し、乾燥を行った後に、表面平滑化処理を加し B I 社教、

いで1/2インテ巾に敷断しビデオテーブ(似料 ◆ E)を得た。

ビデオテープ試料 + 1 ~ + 6 および + A ~ + E について、塩原の利能強度(接着性)および V H S ビデオデッキでのビデオ形度(RF 4MH2) を削定した結果を被1 に示す。

無潜性については影切なアンダーコート処理がなされた試料はいずれも無処理のもの(◆B)より高い値が得られたが、分子量 4 0 0 未満の化合物を用いたもの(◆D)では他い値いとなり高分子量成分を併用することの効果が確認された。又、本発明による放射額硬化処理を施した試料は、従来のもの(◆A)に比較しても、高い値られ、接着性については問題がないことがわかった。

又 4 MH Zのビデオ感要において、アンターコート 炉の架構を化処型が行なわれない (+ A) は、無処理のもの (+ B) に比較して特性が低下しており、世性版を無布した状に、アンダーコート 層が影響を受け出性層の姿面平滑性がそとなわ エレクトロカーテン製象子銀加速要数を用いて、加速電圧 $160\,\mathrm{KV}$ 、電影電流 $10\,\mathrm{mA}$ 、無射級量 $5\,\mathrm{M}$ ラッドの条件で、 N_2 券囲気下で電子霰を飛射し、硬化させて、磁性層を設けた。次いで1/2インテ巾に繋断し、ビデオテーフ(1/2 1/

放射級硬化性磁性動料の製法

敬性粉(コパルト被着酸化鉄) 120 部

前配构胎組成物(4) 15部(固配分类)

α-A∠₂O₃(0.5 μ粒状) 2 部

溶剤(メテルエテルケトン/トルエン=1/1) 200 部 上記起成物の混合物をポールミルにて、24

時間分散させ放射器硬化性磁性節料を調楽した。

比較的 5

ポリエステルフィルムにフライマー階を設け ずに、実施対 6 の放射神優化性磁性密料を整布 し契施例 6 と向縁に、処理し、硬化させた。次

れたためと考えられる。 向春の傾向は架後件 形が低い分子量 8 0 0 0 以上で無成した + Cでもみられたこれに対し本条的の放射 被硬化処理を施した 試料は、 表面平衡化処理がされあい為に、 無処理のものに対してもむしろ特性の向上か見られた。

表 1											
1			*	*		此		77			
77.2	*1	+2	+3	+4	+5	+6	+A	+B	+C	+D	+E
利能強度 (53/24 ンナ)	100	110	160	110	100	100	70	30	90	10	50
RF 4 MH 2 (αβ)	+0.1	0.0	+0.1	+02	ao	0.0	- 1.5	0.0	-02	+0.1	8

州: VXSデッキで東京電気化学工業機構単化対ナる値

停許出顧人

東洋インキ製造株式会社 東京第気化学工<u>条株式会社</u>

手 统 補 正 書 (自発)

第1頁の続き

②発 明 者 田中和志

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社 内

⑫発 明 者 篠浦治

東京都中央区日本橋一丁目13番 1号東京電気化学工業株式会社 内

切出 願 人 ディーディーケィ株式会社東京都中央区日本橋一丁目13番1号

昭和57年 12月 24 日

特許庁長官 &

- 1. 事件の表示 昭和57年等許顯第16302号
- 2. 発明の名称 磁気配鉄媒体
- 3. 補正する者

事件との関係 特許出願人

東京都中央区京橋二丁目3番13号

代表者 永 島 皇次郎



- 4. 補正の対象 明細書の全文
- 5. 補正の内容 別紙のとかり



訂正男細書

- 1. 発明の名称 磁気配録媒体
- 2. 特許請求の範囲
 - 1 支持体に非磁性下蓋り層を施した後、磁性 階を形成してなる磁気配録媒体において、試 下面り層が、
 - (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5000以上、 好ましくは8000以上の化合物、
 - (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ5000未満、好ましくは600~3000の化合物、
 - 応 放射級により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子費400未満の化合物。

上配(A)、 (B)、 (C)から退ばれる少なくとも2種以上を含有する放射機硬化性固料を用い、放射機原射により形成されてなることを特徴と

する磁気配母條件。

- 2 放射線硬化性強料が(A)、(B)、(C)から遅ばれる少なくとも2程以上を含有し、かつ(A)が0~80重量が、(C)が0~50重量がの配合比率である特許請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。
- 3 放射線硬化性歯科が(A) シ上び(B) を合有し、 (A) が 2 0 ~ 9 5 重量 5、(B) が 5 ~ 8 0 重量 5 の配合比率である特許請求の範囲第 1 項記載 の磁気配無媒体。
- 4 放射線が電子線である特許請求の範囲第1 項ないし第3項いずれか配載の磁気記録媒体。
- 5 放射線硬化性物料がさらに樹脂固形分に対 し0.1~10 重量多の光重合増感剤を含有し、 紫外線原射により下塗り層が形成されてなる 特許請求の範囲第1項ないし終3項いずれか 記載の磁気記録媒体。
- 3. 発明の詳細な説明

本発明は耐摩耗性かよび表面平滑性に優れ、かつ良好な電気的性質を有する磁気記録媒体の

清開昭58-146024 (11)

工業的な製造方法に関するものである。

バインダーとしては積々のものが用いられるが、耐摩耗性、耐熱性、耐溶剤性等の物性のため、硬化型のパインダー例えば熱硬化型樹脂がより好ましいとされている。

との磁気記録テープ等の磁気記録媒体にとって

一方、接着力を高めるととに対して効果の高 い方法として、ポリエステルフィルム上に樹脂 帝液を塗布し、さらにその上に磁性塗膜を設け、 るいわゆる下色り処理(アンダーコート処理) が考えられている。しかし、この場合には、弦 性唐の歯布時に、既にフィルム上に形成されて いるアンダーコート唐が、磁性歯科が用いられ ている有機器剤により膨稠を受け、それが造り ムラとなって歯膜表面に気われるため、磁性層 の平滑性が失なわれ、感度が低下してまりよう な不都合があった。また、これをなくすため、 アンダーコート樹脂として熱硬化型樹脂を用い ると、硬化の際の熱処理によってアンダーコー ト樹脂、あるいは硬化剤の未反応物が熱硬化を 起し、差取り(重ね合さる)のとも、アンダー コート唐がペースフィルムにくっついてしまう ため実用化はなかなか難しかった。しかも、熱 硬化の場合には、ラッカーのポットライフの間 題や、熱硬化に時間がかかるため、連続的に上 暦の抵性層を形成するととができないという欠

.ては、善材であるポリエステルフィルム等とそ の上に塗布される磁性、歯膜との接着は非常に重っ 要な特性の1つである。との接着力が弱い場合 には、磁気配録テープに何らかの力がかかった 時、例えばテープに瞬間的に強い応力が作用す ると、磁性塗膜がはがれるととも起り得る。そ の結果、はがれた部分は記録ができなくなった り、またさらに配録されている情報が欠落して しまりことにもなる。このポリエステルフィル ム等との接着力を高めるため、従来からポリエ ステルフィルム等の化学処理、粗面化、またー 般的にはコロナ放電等様々の処理が考案されて きた。しかしながら、磁気記録テーブに使用さ れるポリエステルフィルム等は結晶性高分子で あり、かつ極性が小さいのでポリエステルフィ ルム等への接着は難しいというのが現状である。 さらに歯布される磁性歯科は歯科中の顔科療度 が高く、ポリエステルフィルム等の表面をよく 満らすことができないことが、より接着力を低 下させる原因となっている。

点があった。

との様々欠点をなくすため、本発明者らは各 アンダーコート層を設けるにあたり、アンダー コート樹脂に放射線変化性樹脂を用い、アンダ ーコート層を塗布後、必要に応じて適当を乾燥 処理を施した後、放射機限射を行い、放射線に よる三次元架橋を生ぜしめた後、その上に磁性 唐を塗布するととにより、非常に好適な結果を 得ることができたものである。この方法によれ ば、アンダーコート層は、磁性層が設けられる 時点においては既に架橋がなされているので、 有機溶剤による影測を受けることもたく、さら には、そのまま直ちに磁性歯科を歯布できるの で、工程の連続化、信略化がはかれるととにな る。又放射線照射後、巻取られても、既にアン **グーコート層は硬化が進んでいるので、粘着を** 起すことなく保存できる利点がある。この傑に アンダーコート樹脂として、放射療薬化性樹脂 を使用すれば、従来アンダーコート処理が抱え ていた不都合は全てなくすととができる。

本発明で用いる放射線硬化性樹脂とは、放射 線限射によりラジカルを発生し、架構、あるい は賃合することにより硬化するような、分子鎖 中に不飽和2重結合を1個以上含む樹脂をいう。

本発明者らは、磁気配母媒体のプライマー処理の上配問題の解決を計るべく鋭意研究の結果、放射療硬化性樹脂によるプライマー処理を計ることにより、短時間に極めて良好な耐溶剤性、接着性を有するプライマーを形成し、表面平滑性、電気特性の優れた磁気記録媒体が得られることを見出し、本発明を完成した。

即ち、この発明は支持体に非磁性下重り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、酸下塗り磨が、

- (A) 放射級により硬化性をもつ不飽和二重結合を2個以上有する分子量5₂000以上、好ましくは8000以上の化合物、
- (B) 放射級により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量400以上で、かつ500未満、好ましくは600~3000

構成する化合物は分子の末端ないしは個銭に (メタ)アクリロイル基等の放射線により硬化 性をもつ不飽和二重結合を1個以上を有する化 合物であり、通常は分子量、官能基数の具なる ものを2種以上配合して用いられる。その連切 な例を以下に示す。

1 分子中に水散基を1個以上有アナスを表を1個以上を1個以上の子に大力のでは、1の子のでは1の子のでは

の化合物、

C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合 を1個以上有する分子量400未満の化合物、 上配似、 四、 口から選ばれる少なくとも2種 以上を含有する放射線硬化性歯科を用い、放 射 蘇 照 射 に よ り形成されてなる磁気記録媒体 である。さらに、放射線硬化性熱料が(A)、(B)、 〇 から過ば れる少なくとも2種以上を含有し、 かつ(4)が0~90 重量が、(8)が0~80重量 **∮○が0~50 重量∮の配合比率である磁気** 記録媒体で ある。また、放射級硬化性強料が (A) かよび (B) を含有し、(A) が20~95 重量を、 (B) が 5 ~ 8 0. 重量がの配合比率である。放射 線 風 射 を 電 子 線を用いて行なり磁気配録媒体 である。さらに、放射線硬化性歯科がさらに 樹脂固形分に対し 0.1~10重量 5 の光重合増 感剤を含有し、紫外顔照射により下塗り脂が形 成されてなる磁気配盤媒体である。

以下本発明の方法を詳細に述べると、先才本 発明を実施する際に用いる放射銀硬化性歯科を

とができる。

- ここで使用される水酸基を1個以上含有す る化合物としては、アデカポリエーテルP-700、アデカポリエーテルP-1000、 アデカポリエーテルG-1500(以上旭電 化社教)、ポリメグ1000、ポリメグ650 (以上クォーカー・オーツ社製)等の多官能 性ポリエーテル類;ニトロセルローズ、アセ チルセルローズ、エチルセルローズの様な種 維素誘導体:ビニタイトVAGH(米国ユニ オンカーバイド社製)の様を水改善を有する 一部ケン化された塩化ビニルー酢酸ビニル共 重合体;ポリピニルアルコール;ポリピニル ホルマール; ポリピコルブチラール; ポリカ プロラクトンPCP-0200、ポリカプロ ラクトン P C P - 0 2 4 0 、 ポリカブロラクト ン P C P - 0 3 0 0 (以上チャソ社数)等の多 官能性ポリエステル類:フタル散、イソフタ ル策、テレフタル酸、アジピン酸、コハク酸、 セパチン酸のような飽和多塩基酸とエチレン

16M8258-146024 (13)

グリコール、ジェチレングリコール、1.4ーブタンジオール、1.3ーブタンジオール、1.3ーブタンジオール、1.2ーブロピレングリコール、ジブロル、クリコール、1.6ーヘキサングリコール、リリン、トリコール、クリン、トリン、カールブロバンベンタエリットに 含 を を まった を かっという アクリルエステル およびメタクリルエステルをよびメタクリルエステルをよびメタクとして る の ルス 重合体を挙げる ことができる。

また、とこで使用されるポリインシアネート化合物としては、 & 4 ートルエンジインシアネート、 2 6 ー トンエンジインシアネート、 ローフェニレンジインシアネート、 ローフェニレンジインシアネート、 クース・エレンジインシアネート、 インホロンジインシアネート (西ドイン パイエル社製)等がある。

キシ書を含する熱可塑性樹脂にアクリルを含する熱可塑性樹脂にアクリルを含せ、カルボキンクリルボニュー の原状 反応 ダント ではない アンレイン で の 節合し しさせん マンル 音 と ない かか 子 骨格 中に 放射 都 硬 化 で と かか 子 骨 格 中に 次 か が で き る と が で き る。

ことで分子中にエポキン基を1個以上含む化合物としては、グリンジルアクリレート、グリンジルメタクリレートの加きエポキン基をもでクリルエステルあるいは他の重合性エステルのホモポリマーあるいは他の重合性モノマーとの共富合体;エピコート1007、エピコート1007、エピコート1009(以上シェル化学社類のある。

エポキシ書と反応する蓋むよび放射額硬化

イソシアネート基と反応する基本とび放射 額硬化性不飽和二重結合を有する単量体としては、アクリル酸あるいはメタクリル酸の2 ーヒドロキシエチルエステル、2ーヒドロキ シブロビルエステル、2ーヒドロキシオクチ ルエステル等水限基を有するエステル類;ア クリルアマイド、メタクリルアマイド、Nー メチロールアクリルアマイド等;

ルアルコール、マレイン取多価アルコールエステル化合物、不飽和二重結合を有する長額脂肪酸のモノあるいはジグリセリド等イソンアネート基と反応する活性水素を持ちかつ放射線硬化性を有する不飽和二重結合を含有するこれらの単量体も含まれる。

 分子中にエポキン基を1個以上含む化合物 1分子と、エポキン基と反応する多および電子額硬化性不飽和二重結合を有する単量体1 分子以上との反応物、例えばグリンジルメタクリレートをラジカル重合させて得たエポクリントをラジカル重合させて得たエポートをラジカル重合させて得たエポートをフジカル重合させて得たエポートをフジカル重合させて得たエポートをフジカル重合させて得たエポートをフジカル重合させて得たエポートをフジカル重合させて得たエポートをフジカル重合させて得たエポートをフジカル重合させて得たエポートをフジカル重合させて得たエポートをフジカル重合させて得たエポートをフジカルを受ける。

性不飽和二重結合を有する単量体としてはルアクリルをあった、メテクリル系単量体、メテルアミクリル系単量体、メテルアシックでは、メテルアシックをエテート等の第1級もしくは第2級アシックでは、ウンデシレン酸等ないでは、ウンデンレン酸等では、ウンデンレン酸等では、ウンデンレン酸等では、ウンデンレン酸等では、ウンデンレン酸等では、ウンデンレン酸等では、ウンデンレン酸等では、ウンデントン酸等では、ウンデントン酸等では、ウンデントン酸等では、ウンデントン酸等では、ウンデントンでは、サービアの関係を使用できる。

□ 分子中にカルボキシル基を1個以上含むかとかれませた。 合物1分子とカルボキシル基と反応で有きませた。 まび放射線以上との反応であるり、 量体1分子はとして移たカルボキシルを 合有する熱可型性状が、の関係にカリンシルを さ有する熱では、第『項と応によりが、 シートを反ボキシボキシにの関環反応によりが、 シール基とエボキシボの関環反応によりが、 にアクリル系に対するとができ レボリマー、オリゴマーを挙げることができ

特別部58-146024 (14)

分子中にカルボキシル基を1個以上含む化合物としては、分子領中または分子末端にカルボキシル基を含むボリエステル類、アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸等のラジカル重合性を持ち、かつカルボキシル基を有する単量体のホモボリマーあるいは他の重合性モノマーとの共重合体等である。

カルボキシル基と反応する基および放射機 硬化性不飽和二重結合を有する単量体として はグリンジルアクリレート、グリンジルメタ クリレート等がある。

N 分子領中に放射線硬化性不飽和二重結合を 含有するポリエステル化合物、例えば第1項 に記載の多塩基酸と多価アルコールのエステ ル結合から成る飽和ポリエステル樹脂で多塩 基酸の一部をマレイン酸とした放射線硬化性 不飽和二重結合を含有する不飽和ポリエステ ル樹脂、プレポリマー、オリゴマーを挙げる ことができる。

ールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1,6ーへキサングリコールジアクリレート、1,6ーへキサングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールでロパントリメタクリレート等が挙げられる(なお、無V項の化合物は主として〇の化合物である)。

本発明に於ける放射額硬化性塗料としては第 1 項から第 V 項に記載した化合物を使用して得 られるが、アクリル系二重結合を含む分子量 4 0 0 以上の化合物を単独に用いる場合には、 分子量が大きくなるにつれ官能基密度から電子 顔硬化性が低下する傾向となり、 礎ので高級 が必要となり、 硬化性が低下すると耐熱性も分 る傾向にある。また、接着性については硬化性 が高くなると低下する場合がある。

一方、400未満の分子量の電子線硬化性樹脂の場合には、電子線硬化性が良好で耐溶剤性、

飽和ポリエステル樹脂の多塩基酸かよび多価アルコール成分は第1項に記載した各化合物を挙げることができ、放射銀硬化性不飽和二重結合としてはマレイン酸、フマル酸等を挙げることができる。

放射級硬化性不飽和ポリエステル樹脂の一ル はは多塩茶酸成分1種以上と多価アルマンを 成分1種以上にマレイン酸、フマル酸等ので 気気が悪気下脱水あるいは以アルコールで 気気が悪気下脱水あるでは以アルコールで の扱い、240~280では現では、の、5~1 臓器の減圧下離合反応によりポリエステル樹脂を できる。では、マンでので できる。の発症がある。 でいるできる。 でいるでする。 とがいるでする。 とがいるでする。 とがいるでいるできる。 とがいるでいるでする。

V 放射線硬化性不飽和二重結合を有する低分子量の化合物も目的に応じ使用が可能であり、 そのような低分子量の化合物としては、スチレン、エチルアクリレート、エチレングリコ

耐熱性等が良好となるが、接着性に問題がある。 このようにアクリル系二重結合を含む分子量 400以上あるいは400未満の化合物を単独 で使用する場合、磁気配舞媒体に要求される多 彼に彼る特性をバランス良く満足し得るアンダ ーコート用強料を得ることが難かしい。

とれに対し、本発明では分子量の異なる化合物の2種以上を配合して成り、良好な密着性および硬化性が進られるものである。

本発明では必要に応じ、非反応性審剤が使用される溶剤としては特に制限はなか度して適宜となって適性等を考慮して適宜という。例をはアセトン、メテルエルケノンを、メテルインプテルケトン、のケトン類、ギ酸エテル、酢酸エテル、酢酸ステルので、メタノール等のエステル類、メタノール等のアルコール、プタノール等のアルコール、カンプロペンを、エテルスプロペンを、エテルスプロペンを、エテルスプロペンを、エテルスーテル、ジオキサン等のエーテル類、テルエーテル、ジオキサン等のエーテルが、テ

科開始58-146024 (15)

トラヒドロフラン、フルフラール のフラン類 等を単一溶剤またはこれらの混合溶剤として用 いられる。

本発明に係わる磁性唐としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂をベヒクルとするものは勿論、プライマー層に用いられているような放射線硬化性樹脂を使用し、放射線照射により形成するものであってもよく、プライマーをよび磁性層への放射線照射を一度に行なうことも出来る。

本発明に係わる放射線硬化性歯科の架構、硬

ジアルキルアミノベンゾフェノン等のケトン類、アントラキノン、フェナントラキノン等のキノン類、ベンジルジスルフィド、テトラメテルチウラムモノスルフィド等のスルフィド類、 等を挙げることができる。光宮合増感剤は、樹脂固形分に対し、 0.1~10 % の範囲が望ましい。

以下、実施例かよび比較例により本発明を具体的に説明する。なか、例中「部」、「多」とあるのは言量部、重量多を示す。

実施例に先立ち、樹脂合成例を示す。 樹脂合成例(a)

塩化ビニル/酢酸ビニル/ビニルアルコールが93/2/5 重量がの組成で分子量 18000 の共重合体 100 部をトルエン 238部、シクロヘキサノン95 部を加熱溶解後、80 でに昇温し、下記TDIアダクトを7.5 部加え、さらにオクテル酸スズ0.002 部、ハイドロキノン0.002 部加え、82 ででN2 ガス気流中イソンアネート(NCO)反応率が90 が以上となるまで反応せしめる。反応終了後冷却しメテル

化に使用する放射線としては、電子級加速器を 線源とした電子線、 Co⁵⁰ を銀源とした 7 ー線、 Sr⁵⁰ を想源とした β ー線、 X 級発生器を 標源 と した X 級を上器を 様に限射 機像としては吸収線量の制御、 製造工程ライン への導入、電離放射 紙の適閉等の見地から、 電子線加速器による電子線あるいは紫外級を使用 する方法が有利である。

・ 数 過 力 の 面 か ら 加 速 電 圧 1 0 0 ~ 7 5 0
 KV 、 好 ま し く は 1 5 0 ~ 3 0 0 KV の 電 子 線 加 速器 を 用 い 、 吸 収 線量 を 0.5 ~ 2 0 メ ガ ラ ッ ド に な る 様 に 照 射 す る の が 好 都 合 で あ る。

本発明の放射線硬化性歯科は光書合増感剤を加えることにより紫外線硬化を行なりこともできる。 鉄光重合増感剤としては従来公知のものでよく、 例えばペンゾインメチルエーテル、 ペンゾインエテルエーテル、 αーメチルペンゾインの一クロルデオキンペンゾイン等のペンゾイン系、ペンソフェ ノ ン、アセトフェノンビス

エチルケトン 2 3 8 部を加え 箱 駅 する。 得られた 街 節 組 成 物 を (a) と する。 な か、 この 樹 脂 の 分子 量 は 1 9 2 0.0 で ある。

TDIナダクトの合成

トリレンジイソンアネート(TDI)348 部をN2気流中12の4つロフラスコ内80でに加熱後、2-ヒドロキンエテルメタクリリート(2HEMA)260部、オクチル酸スズ 0.07部、ハイドロキノン005部を反応缶内の心温度が80~85でとなる様に冷却コントロールはながら情下し、滴下終了後80でで3時間し、冷ながら情でし、流下終了しまの2HEMAアタクトを得た。

樹脂合成例(b)

数和ポリエステル供脂(ダイナミートノーベル社製L-411)100部をトルエン116部、メテルエテルケトン116部に加熱溶解し、80で昇風後、供脂合成例(4)に準じて合成したイソホロンジイソシアネートーアダクト284

持開始58-146024 (16)

部を加えオクチル酸スズ0.006部、ハイドロキノン0.006部をさらに加え、N2 ガス気流中80℃でNCO反応率90%以上となるまで反応せしめる。

得られた樹脂組成物を(D)とする。 この樹脂の 分子量は 2:0 6 0 0 である。

樹脂合成例(c)

テレフタル腹ジメチル 2 9 1.2 部、 イソフタル酸ジメチル 2 9 1.2 部、マレイン酸ジメチル 6 4.8 部、エチレングリコール 2 5 1.2 部、 1.4 ープタンジオール 3 6 4.8 部、 1.3 ープタンジオール 8 1.2 部 およびテトラー n ープチルチタネート 4.0 部を反応伝に仕込み N 2 ガス気流中 1 8 0 でで脱メタノール反応の後、 2 4 0 ~ 2 6 0 でまで昇極 0.5 ~ 1 無Hgの減圧下縮合反応により分子 2 8 0 0 0 の減 状不飽和ポリエステル微脂を得た。

樹脂合成例(d)

NIAXポリオール P C P - 0 2 0 0 (チッソ 社数ポリカブロラクトン) 2 5 0 部、 2 - ヒド

チルメチクリレート 6 5 部、ハイドロキノン
0.013 部、オクテル酸スズ 0.017 部を反応
低に入れ、80℃に加熱容解後、TDI87.0
部を反応毎内の温度が80~90℃となるよう
に冷却しながら横下し、摘下終了後80℃でN
CO反応率95%以上となるまで反応せしめる。
得られた樹脂組成物を(f)とする。との樹脂の分

突施例1

前配街脂組成物(a)	4	0	部
勃記樹脂組成物(d)		4	部
密剤(トルエン/メテルエチルケトン=1/1)	5	6	部
			44

上記組成物の混合物を良く混合答解させ、放射線硬化性アンダーコート用塗料を調製した。 との塗料を、ポリエステルフィルム上に乾燥を 行った後にESI社製、エレクトロカーテン型 電子線加速袋屋を用いて、加速電圧160KV 電極電流10mA、照射線電3Mラッドの条件で N2 雰囲気下で電子線を照射し、塗膜を硬化さ セブライマー度を設けた。 ロキシェチルメタクリレート 1 2 2.2 部、ハイトロキノン 0.0 2 4 部、オクチル酸スズ 0.0 3 3 部を反応伝に入れ、8 0 でに加熱器解後、TD I 1 6 3.6 部を反応伝内の温度が8 0 ~ 9 0 でとなる様に冷却しながら満下し、満下終了後 80でで N C O 反応率 9 5 多以上となるまで反応せしめる。得られた樹脂組成物を(d)とする。

との樹脂の分子量は1140である。

樹脂合成例(e)

無水フタル酸 1 4 8 部、 1.3 ブタンジオール 6 5 部、エテレングリコール 3 0 部かよびパラトルエンスルホン酸 2 5 部を反応缶に仕込みN2 ガス気流下に 1 5 0 でで 1 時間次いで 1 8 0 でで 5 時間エステル化反応の後、 1 0 0 でに冷却しハイドロキノン 0.3 部アクリル酸 2 8 部を加え 1 5 時間エステル化反応を行い、 分子量 2000のオリゴエステルアクリレートを得た。

樹脂合成例(4)

アデカポリエーテル P - 1 0 0 0 (旭電化社 数ポリエーテル) 2 5 0 部、 2 - ヒドロキシエ

次いで、下記の磁性強料をとの上に動布し、 配向処理、乾燥を表面平滑化処理を施し、1/2 インチ巾に叙断し、ビデオテーブ(試料 + 1) を得た。

磁性歯科の製法

ニトロセルロース(旭化成解製 H 1/2°) 8 部 ビニライトVAGH(ユニオンカーパイト社製) 10 部 クレタンエトラストマー(グッドリッチ社、

 エステル5 7 0 3)
 9 部

 メチルイソプテルケトン
 1 5 0 部

 シクロヘキサノン
 5 0 部

より待られた液に

政性粉(コベルト被着酸化鉄)
 α-A 2 2 0 3 (0 5 5 μ 粒状)
 潤清剤(高級脂肪酸変性シリコンオイル)
 分散剤(大豆油精製レシチン)
 3 部を配合し、ボールミルにて2 4 時間分散させ、
 磁性歯科を開製した。

実施例 2

前記樹脂組成物(c)

7 80

NKエステルーA-4G(新中村化学製

アクリル系モノマー、分子量198) 3 部 部制(トルエン/メテルエテルケトン=1/1) 90 部上記組成物の混合物を良く混合帝解させ、放射線硬化性アンダーコート用盤料を調製した。 この 登科をポリエステルフィルム上に乾燥関 0.2 μになるように塗布し、乾燥を行った、燥便に、照射線量 5 M ラッドの条件で N 2 雰囲気でで、電子線限射を行い架橋硬化したプライマ 磁を設けた。 次いで実施例1と同様の方法で超した。実施例3

動記樹脂組成物(b)
1.6ヘキサングリコールジアクリレート
一部剤(トルエン/メテルエチルケトンニ1/1)
上配組成物の混合物を良く混合溶解させ放射線硬化性アンダーコート用資料を調製した。この強料をポリエステルフィルム上に乾燥膜厚
0.1μになるように歯布し、乾燥を行なった役

に製断し、ビデオテープ(試料 + 4)を得た。 実施例 5

前記樹脂組成物(d) 10 部 NKエステル A 4 G (新中村化学数) 10 部 ペンゾインエテルエーテル 0.3 部 密剤(トルエン/メテルエテルケトン=1 / 1) 80 部 上配組成物を混合溶解させ、無外線硬化性強 料を調製した。この歯科をポリエステルフィル ム上に乾燥膜厚 0.2 μになるように歯布した他 は、実施例 4 と同様の方法でビデオテープ(試 科 ◆ 5)を作製した。

比較例1

塩化ビニル・酢酸ビニル共富合体

(ユニオンカーパイド社製ビニライトVAGH) 10部 密剤(トルエン/メテルエテルケトン=1/1)90部 上記組成物を混合容無した歯科をポリエステ ルフィルムに乾燥厚0.5月になるように歯布し、 乾燥し、アンダーコート度を形成したほかは実 施仰1と同様の方法で磁性層を設けビデオテー ブ(試料A)を作扱した。 に、原射銀量 2 M ラッドの条件で N ± 雰囲気下で電子銀原射を行い、架橋硬化したプライマー 層を設けた。次いで実施併 1 と同様の方法で迅 性膚を設けビデオテーブ(試料 + 3)を作製した。

夹施例 4

	魺	記	卷:	Ţ,	組	成	物	(a)										4	7	部
	前	58	樹	脂	組	啟	物	(f)											3	韶
	≺	×	1	7	=	,	ン											0	. 3	部
	۲	1}	I.	,	,	_	N	7	ŧ	ン								0	. 1	Ŕō
	杏	剤 ((}	n	z :	/	بر ′	+ /	レエ	+	م ماو	ታ ኑ	ン	= 1	· /	1)	5	0	部
	Ŀ	53	組	盿	物	ŧ	乪	合	唇	舞	ŧ	Ł	朱	外	謗	硬	ſ٤	往	7	ン
ø	-	= .	_	١	用		料	ź	74	數	L	た	•	ح	Ø	<u>*</u>	料	ŧ	गर	ij
I	×	7	r	7	4	n	4	ᆂ	ĸ	乾	典	厧	厚	0.	5	μ	rc	Ż	る	ı
9	ĸ	盆	布	L	•	乾	婐	ŧ	Ħ	9	Æ	後	•	高	Œ	水	鈱	7	ン	7
(ш	カ	8	0	w	/	有	効	Ŧ	長	1	æ)	Ø	ፑ	て	毎	分	10) m
O	5	1	ン	z	F,	-	۴.	で	杰	外	嶽	ŧ	羆	射	L			膜	ŧ	硬

次いで実施例1の磁性飲料をとの上に飲布し、 乾燥袋面平滑化処理を施し、1/2インチ巾

比較例 2

化させた。

ポリエステルフィルムに、ブライマー権を設けずに実施例1の磁性歯科を歯布し、乾燥後表面平滑化処理を施し、1/2インチ巾に切断し、ビデオテーブ(試料B)を得た。

比較例3

前記樹脂組成物(a) 50 部 溶剤(トルエン/メテルエテルケトン=1/1)50 部上記組成物を混合器停し、放射線硬化性歯科を調製し、実施例1と同様の方法でビデォテーブ(試料C)を作製した。

比較例4

NKエステルーA-4G(新中村化学製) 10部 密剤(トルエン/メテルエテルケトン=1/1)89.5部 ベンゾインエテ ルエーテル 0.5部 上記組成物を混合溶解し、紫外線硬化性塗料 を調製し、実施例 4 と同様の方法でビデオテー ア(試料 D) を作製した。

实施例 6

実施例3と同様に、ポリエステルフィルム上

神器6858-146024 (18)

にブライマー度を設けた。次いで、下記の放射 顔硬化性磁性盤料をこの上に塗布し、乾燥を行った後に、装面平滑化処理を施しESI社製、 エレクトロカーテン型電子線加速装置を用いて、 加速電圧160KV、電極電流10mA、照射線 量5Mラットの条件で、N2雰囲気下で電子線 を照射し、硬化させて、磁性層を設けた。次い で1/2インチ巾に軟断し、ビデオテーブ(試料 + 6)を得た。

放射療硬化性磁性歯科の製法

磁性粉 (コパルト被着酸化鉄) 120部 前記 根 脂 組 成 物 (a) 15部 (固型分換算) 前記 根 脂 組 成 物 (d) 15部 (固型分換算) 潤 滑 剤 0.2部 α-A 220s (0.5 μ 粒状) 2部 溶剤 (メチルエテルケトン/トルエン=1/1)200部 上 記 組 成 物 の 混 合 物 を ボール ミル に て、24時間 分 散 さ せ 放 射 級 硬 化 性 亜 性 強 科 を 調 数 し た 。 比 較 例 5

ポリエステルフィルムにプライマー海を設け

Æ,

比較例 6

比較例1にかいて、磁性層の形成のみを実施例7と同様にして行ない、他は比較例1と同様にして試料 + Fを待た。

ビデオテーブ試料 + 1 ~ + 7 および + A ~ + F について、強膜の制能強度(接着性)および V H S ビデオデッキでのビデオ感度 (PF 4 MHZ) を測定した結果を表1に示す。

接着性については適切なアンダーコート処理がなされた試料はいずれも無処理のもの(+B)より高い値が得られたが、分子量400未満の化合物を用いたもの(+D)では低い値いとなり高分子量成分を併用することの効果が確認された。又、本発明による放射級硬化処理を施した試料は、従来のもの(+A)に比較しても、高い値が得られ、接着性については問題がないことがわかった。

又4MH2のビデオ感度において、アンダー コート層の架套硬化処理が行なわれない(+A) ずに、実施例 6 の放射線硬化性磁性強料を塗布 し実施例 6 と間様に、処理し、硬化させた。次 いで1 / 2 インチ巾に敷断しビデオテーブ(試料 + E)を得た。

実施例 7

実施例1と何様に、ポリエステルフィルム上にプライマー層を設けた。次いで、下記の無硬化性磁性歯科をとの上に歯布し、配向処理、乾燥、平滑化処理を施した後、60℃、48時間熱硬化させて磁性層を形成した。(試料 + 7) 熱硬化性磁性染料の製造

磁 性 粉(コパルト被着酸化鉄)	100部
L=21 FACH	1 5 BC
ウレタンエラストマー (エステル5703)	10部
メテルエテルケトン	25 0 0 1
メチルイソプチルケトン	100 80
トルエン	100 88

以上の組成の混合物をポールミル中で48時間混練した後、架橋剤として日本ポリウレタン 社製コロネート Lを4部混合して磁性塗料とし

は、無処理のもの(+ B)に比較して特性が低下してかり、磁性権を整布した際に、アンデーコート層が膨慢を受け破性層の表面平滑性がはったわれたためと考えられる。同様の傾向したが低密度が低い分子量 8 0 0 0 以上で構成した単 C でもみられた。これに対し本発明の放射線では外処理を施した試料は、表面平滑化処理がされよい角に、無処理のものに対してもむしろ特性の向上が見られた。

表 1

Time			*	n	M	此號們							
	•1	42	•	•4	•=	**	+7	44	•3	+C	+D	۰z	•P
M型当化 (FI/24ンテ)	_	_	_	_			—					_	
EF 4MHZ(*)	+0.1	هه	+0.1	+02	0.0	0.0	+4.1	- 1.5	00	-83	+0.1	80	- 1,8

手 銭 補 正 書 (自発)

昭和58年 月10 日

幹 拃 庁 長 官 殿

- 1. 事件の表示 昭和57年特許顕第16302号
- 2. 発明の名称

磁気記録媒体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出版人 住 所 東京都中央区京標二丁目3番13号 名 称 東洋インキ製造株式会社 代表者 水 島 豊次郡

4. 補正の対象

明細客の「特許領求の報酬」および「発明の詳細 な説明」の概

5. 補正の内容

別紙のとおり

- (6) 訂正明報書第17頁第19行の「電子線」を 「放射線」に訂正する。
- (7) 訂正明報書第17頁第20行の「電子抽」を 「飲射練」に訂正する。
- (8) 打正明報書第25頁第10行の「40部」の 次に「(図形分換算、以下、樹脂合成例の樹脂組 成物について同様とする。)」を挿入する。
- (9) 訂正明報書第28頁第20行の『乾燥』の前に『配向処理』」を挿入する。
- (10) 訂正明報書第30頁第3行の『乾燥』の前に「配向処理、』を挿入する。
- (11) 訂正明報書第31頁第2行の「乾燥」の前に「配向処理、」を挿入する。
- (12) 町正明柳春郎 31 頁第12 行の「15 餅 (西型分検算) 」を「15 部」に町正する。
- (13) 訂正明報書第31頁第13行の「15部(図型分換算)」を「15部」に訂正する。

雑正の内容

- 1.特許請求の範囲 別紙のとおり
 - 2. 発明の詳細な説明
 - (1) 昭和57年12月24日付にて提出した手続 補正書の訂正明編書(以下、訂正明編書と称する。) 第8頁9行の「(A) が0~90重量分」を 「(A) が0~95重量分」に訂正する
 - (2) 打正明報審第8頁第13行の「配合比率である。」の次に「また、(A) および(C) では、(A) が50~95重量%、(C) が5~50重量%の配合比率、(B) および(C) では、(B) が50~95重量%、(C) が5~50重量%の配合比率、(A) 、(B) および(C) では、(A) が10~90重量%、(B) が5~90重量%、(C) が5~50重量%の配合比率である。」を挿入する。
 - (3) 訂正明報書第12頁第17~18行の「電子 - 棟Jを「放射線」に訂正する。
 - (4) 打正明報書第14頁第4~5行の「メチルア ミノメタクリレート」を「メチルアミノエチルメ タクリレート」に打正する。
 - (5) 訂正明報書第17頁第14~15行の「電子 MAJを「放射線」に訂正する。

特許請求の範囲

- 「1 支持体に非磁性下動り層を施した後、磁性 層を形成してなる磁気記録媒体において、核 下動り層が。
 - (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重 結合を2個以上有する分子質5000以上。 好ましくは8000以上の化合物。
 - (B) 放射線により硬化性をもつ不給和二重 結合を1個以上有する分子量400以上で、 かつ5000未満、好ましくは600~30 00の化合物。
 - (C) 飲料線により便化性をもつ不飽和二酸結合を1個以上有する分子量 400 未満の化合物、上記(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有する放射線硬化性飽料を用い、飲料線照射により形成されてなることを特徴とする磁気記録媒体。
 - 2 飲射線硬化性強料が(A)、(B)、(C)から選ばれる少なくとも2種以上を含有し、かつ(A)が0~95量量%、(B)が0~80重量%。(C)が0~50重量%の配合比率である特許請求の報題第1項記載の磁気記録媒体。
 - 3 放射線硬化性敷料が(A)および(B)を

神酬昭58-146024 (20)

会有し、(A)が20~95度景好。(B)が5~80重量外の配合比率である特許請求の概括形式である特許請求

- 4 放射線が電子線である特許請求の範囲第1 項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。
- 5 飲料線硬化性量料がさらに樹脂圏形分に対しの、1~10重量%の光重合増感剤を含有し、 無外線照射により下動り層が形成されてなる 特許請求の範囲第1項ないし第3項いずれか 記載の磁気記録媒体。」

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 57 年特許願第 16302 号 (特開 昭 58-146024 号, 昭和 58 年 8 月 31 日発行 公開特許公報 58-1461 号掲載) については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 6 (4)

Int.Cl.	識別記号	庁内整理番号
G11B 5/704		7350-5D
•		
Í		

平 統 補 正 書 (自 兒)

昭和 60年 1月/8日

特 許 厅 基 宫 . 夏

- 1. 事件の表示 昭和57年特許顧第 16302号
- 2. 発明の名称 磁気記録媒体
- 3.補近をする者

事件との関係 特許出財人

住 所 東京都中央区京橋二丁目3番13号

名 称 東洋インキ製造株式会社・1777

代表者 未 島 隆 郎 (金字)

4. 補正の対象

昭和57年12月24日付で提出した手続補正書の町正明細書の「特許排求の範囲」の協および「発明の詳細な説明」の協

5. 補正の内容

別紙のとおり、



補正の内容

- (1) 特許請求の範囲 別紙のとおり
- (2)発明の詳細な説明

訂正明報客第2頁第20行~第3頁第1行の「の工業的な製造方法」を削除する。

特許請求の範囲

- 「I. 支持体に非磁性下壁り層を施した後、磁性層を形成してなる磁気記録媒体において、接下壁り層が
- (A) 放射線により硬化性をもつ不飽和二度結合を2個以上有する分子量5000以上、好ましくは8000以上の化合物。
- (B) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量 400以上で、かつ500未満、好ましくは600~3000の化合物、(C) 放射線により硬化性をもつ不飽和二重結合を1個以上有する分子量 400未満の化合物、上配(A)、(B)、(C)から遊ばれる少なくとも2額以上を含有する放射線硬化性塗料を用い、放射線照射により形成されてなることを特徴とする低気記線媒体。
- 2. 放射核硬化性控料が (A), (B), (C) から選ばれる少なくとも 2 種以上を含有し、かつ (A)が0~95 重量%、(B)が0~80重量 %、(C)が0~50重量%の配合比率である特

作請求の範囲第1項記載の磁気記録媒体。

- 3. 放射線硬化性強料が (A) および (B) を含有し、 (A) が20~95重量%、 (B) が5~80世最%の配合比率である特許請求の範囲第1 項記載の磁気記録媒体。
- 4. 下型り間を施し、続いて磁性層を形成した後、 放射線を照射してなる特許請求の範囲第1項ない し第3項いずれか記載の磁気配殊機体。
- 5. 磁性層が放射線硬化型磁性塑料より形成され
- てなる特許請求の範囲第4項記載の磁気記録媒体。 6. 放射線が電子線である特許請求の範囲第1項
- ないし第<u>5</u>項いずれか記載の磁気記録媒体。 <u>7</u> 放射線硬化性塗料がさらに樹脂固形分に対し 0.1~10重置%の光重合増感剤を含有し、紫外
- 銀照射により下弦り層が形成されてなる特許请求 の範囲第1項ないし第3項いずれか記載の磁気記録媒体。」